

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-527589

(P2001-527589A)

(43) 公表日 平成13年12月25日 (2001. 12. 25)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>C 0 8 F 297/08  
290/04

識別記号

F I

C 0 8 F 297/08  
290/04

テーマコード\* (参考)

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平10-535062  
 (86) (22) 出願日 平成10年2月6日 (1998. 2. 6)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年7月29日 (1999. 7. 29)  
 (86) 国際出願番号 P C T / U S 9 8 / 0 2 7 3 5  
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 3 4 9 7 0  
 (87) 国際公開日 平成10年8月13日 (1998. 8. 13)  
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 3 7 , 3 2 3  
 (32) 優先日 平成9年2月7日 (1997. 2. 7)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)  
 (31) 優先権主張番号 6 0 / 0 4 6 , 8 1 2  
 (32) 優先日 平成9年5月2日 (1997. 5. 2)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

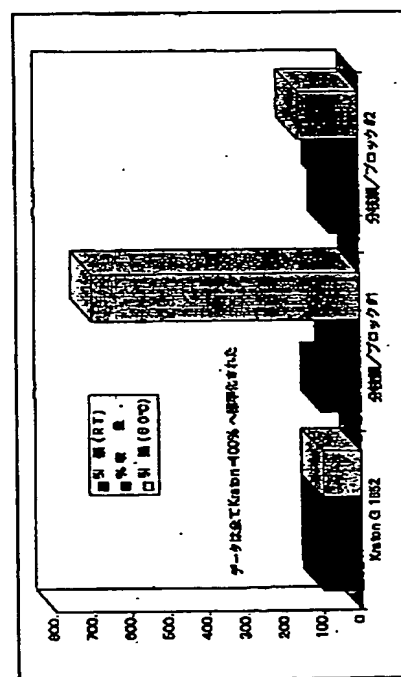
(71) 出願人 エクソンモービル・ケミカル・パテント・  
 インク  
 アメリカ合衆国、テキサス州 77520-  
 5200、ベイトタウン、ベイウェイ・ドライブ  
 5200  
 (72) 発明者 マーケル、エリック・ジェイ  
 アメリカ合衆国、テキサス州 77345、キ  
 ングウッド、ナチュラル・ブリッジ・ドラ  
 イブ 4534  
 (74) 代理人 弁理士 山崎 行造 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分枝鎖オレフィンコポリマーに由来する熱可塑性エラストマー組成物

(57) 【要約】

本発明は、挿入重合可能なオレフィン性不飽和モノマーに由来する分枝鎖オレフィンコポリマーを含む熱可塑性エラストマー組成物であって、コポリマーは、A) D S Cにより10℃以下と測定されるT<sub>g</sub>、B) 80℃より大きいT<sub>m</sub>、C) 300%以上の破断点伸び、D) 1500psi (10,300kPa) 以上の引張強さ、及びE) 50%以上の弾性回復率を有する、組成物に関する。又、本発明は、本発明の組成物を製造する方法であって、A) エチレン又はプロピレン、及び、任意に一つ以上の共重合可能なモノマーを、40%より高い鎖末端基不飽和を有するのに十分な条件下で共重合反応において共重合し、B) A) の生成物をエチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーと共重合して前記分枝鎖オレフィンコポリマーを製造することを含む方法に関する。本発明の分枝鎖オレフィンコポリマー組成物は、スチレンブロックコポリマー組成物の代替物として適し、及び、従来の熱可塑性エラストマーの適用に適している。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1. 挿入重合可能なオレフィン性不飽和モノマーに由来する分枝鎖オレフィンコポリマーを含む熱可塑性エラストマー組成物であって、コポリマーは、A) DSCにより10℃以下と測定されるT<sub>g</sub>、B) 80℃より高いT<sub>m</sub>、C) 300%以上の破断点伸び、D) 1500psi (10,300kPa) 以上の引張強さ、及びE) 50%以上の弾性回復率を有する、組成物。
2. 前記分枝鎖オレフィンコポリマーが、側鎖のT<sub>g</sub>が-10℃未満であり、T<sub>m</sub>が80℃以上であり、数平均分子量が1,500を越え、45,000未満であるように、エチレン、任意に、一つ以上の共重合可能なモノマーに由来する側鎖を含む、請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
3. 前記分枝鎖オレフィンコポリマーが、側鎖のT<sub>g</sub>が10℃未満であり、T<sub>m</sub>が110℃以上であり、数平均分子量が1,500を越え、45,000未満であるように、プロピレン、及び任意に、一つ以上の共重合可能なモノマーに由来する側鎖を含む、請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
4. A) エチレン、任意に一つ以上の共重合可能なモノマーを、40%より高い鎖末端基不飽和を有するコポリマーを形成するのに十分な条件下で共重合反応において共重合し、B) A) の生成物をエチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーとを共重合して前記分枝鎖オレフィンコポリマーを製造することを含む方法により製造される、請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
5. 工程A) が、前記エチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーを、アルミニウムの遷移金属に対するモル比が220:1未満である、アルモキサン共触媒で活性化された遷移金属オレフィン重合触媒と接触させる溶液法で行われる、請求項4記載の熱可塑性エラストマー組成物。
6. 工程B) が、溶液、スラリー、又は気相エチレン重合により、分離反応において、活性化された遷移金属挿入重合触媒と行われる、請求項5記載の熱可塑性エラストマー組成物。
7. 工程A) 及び工程B) が、40%より高い鎖末端基不飽和を有するエチレンコポリマーを製造可能な少なくとも一つの遷移金属オレフィン重合触媒及び

(3)

エチレンコポリマーを前記分枝鎖オレフィンコポリマーへ組込みことが可能な少なくとも一つの遷移金属オレフィン重合触媒を含む、混合された触媒系の存在下で同時に行われる、請求項 4 記載の熱可塑性エラストマー組成物。

## 【発明の詳細な説明】

分枝鎖オレフィンコポリマーに由来する熱可塑性エラストマー組成物

### 発明の技術分野

本発明は、低結晶度のポリエチレン骨格に結晶可能ポリオレフィン側鎖が組み込まれた分枝鎖オレフィンコポリマーを含んでなる熱可塑性エラストマー組成物に関する。

### 発明の背景

トリブロック及びマルチブロックコポリマーは、「硬い」（結晶可能な又はガラス状の）ブロックに結合した「軟らかい」（エラストマー性）ブロックの存在による、熱可塑性エラストマー（「TPE」）組成物として有用なエラストマー性ポリマーに関する技術分野で周知である。硬いブロックは、典型的な使用温度でポリマー網を互いに結合する。しかし、硬いブロックの溶融温度又はガラス転移温度よりも高い温度で加熱されると、ポリマーは容易に熱可塑性挙動を示すようになる。例えば、G. Holden及びN. R. Legge、Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review, Oxford University Press (1987) を参照のこと。

TPEポリマーで商業上最も周知の種類は、スチレン性ブロックコポリマー（SBC）、典型的には、スチレンイソプレンスチレン及びスチレンブタジエンスチレンのような直鎖トリブロックポリマーであり、この例のうちの後者は、水素添加された場合、本質的にスチレン（エチレンブテン）スチレンブロックポリマーとなる。ラジアル（radial）及びスター分枝鎖SBCコポリマーもまた周知である。これらのコポリマーは典型的には、逐次アニオン性重合又は直鎖ジブロックコポリマーの化学的カップリングにより製造される。典型的なSBC TPEのガラス転移温度（ $T_g$ ）は、約80乃至90℃以下であり、従って、より高い温度の使用条件下におけるこれらのコポリマーの使用上の制限が存在する。例えば、“Structures and Properties of Block Polymers and Multiphase Polymer Systems: An Overview of Present Status and Future Potential”、S. L. Aggarwal、

Sixth Biennial Manchester Polymer Symposium (UMIST Manchester, March 1976)

を参照のこと。

プロセスの効率性及び原料コストの違いのために、オレフィンの挿入、又は配位、重合は、コポリマー製品を提供する経済的により効率的な手段を提供する。したがって、エチレン及びC<sub>3</sub>乃至C<sub>8</sub>α-オレフィンのようなオレフィン性不飽和モノマーに由来する有用なTPEポリマーが開発され、また周知である。その例としては、ポリプロピレンとエチレンプロピレンコポリマーのような熱可塑性オレフィン（「TPO」）の物理的なブレンド、及び、ポリプロピレンマトリックス中によく分散し、分離した軟らかい相の粒子を維持するために、エチレンプロピレン、又はエチレンプロピレンジオレフィン相が動的加硫されている、同様のブレンドがある。N.R.Legge、"Thermoplastic elastomer categories: a comparison of physical properties"、ELASTOMERICS、14乃至20頁（9月、1991年）、及びこれに引用されている文献を参照のこと。

オレフィン重合にメタロセン触媒を使用することは、当技術分野に付加的な貢献を与えた。米国特許第5,391,629号は、エチレン及びα-オレフィンモノマーに由来するテーパード及びブロック直鎖ポリマーを含む熱可塑性エラストマー化合物を記載している。硬いセグメント及び軟らかいセグメントを有するポリマーは、両方のセグメントを製造することができる、単部位メタロセン触媒でつくることが可能であるといわれている。例として、高密度ポリエチレン又はアイソタクチックポリプロピレンの硬いブロック及びエチレンプロピレンゴムの軟らかいブロックを有する直鎖熱可塑性エラストマーが挙げられる。特開平4-337308（1992）号は、第一にプロピレンを重合してアイソタクチックポリプロピレンを形成し、次にポリプロピレンをエチレン及びプロピレンと共重合させて製造されたポリオレフィンコポリマー生成物といわれるものを記載しており、重合は両方とも、有機アルミニウム化合物及びケイ素架橋された、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジハライド化合物の存在下で行われる。

Dattaら（D. J. Lohse、S. Datta、及びE. N. Kresge、Macromolecules 24、561（1991））は、エチレン、プロピレン、及びジオレフィンの三元共重合による環状ジオレフィンと官能化されたEP骨格を記載した。統計的に官能化された

(statistically functionalized) EP「軟らかいブロック」は、次に、アイソタクチックポリプロピレンを製造する触媒の存在下でプロピレンと共重合された。この方法では、「硬い」ブロックポリプロピレン鎖は、それらが形成されたように、残りのオレフィン性不飽和を介してEP「軟らかい」ブロック上にグラフトされるものもある。英国特許第0,366,441号を参照のこと。多官能性を有する鎖が後の反応中で使用されることになるこの種の反応の制限は、当技術分野で典型的にはゲルといわれる、望ましくない高分子量の物質を形成することである。米国特許第4,999,403号は、反応基を有するアイソタクチックなポリプロピレンをグラフトするために、EPR骨格中の官能基が使用される、同様のグラフトコポリマー化合物を記載している。両方において、グラフトコポリマーは、アイソタクチックポリプロピレン及びエチレンプロピレンゴムのブレンドに親和化合物として有用であるといわれている。

#### 発明の要約

本発明は、挿入重合可能なオレフィン性不飽和モノマーに由来する分枝鎖オレフィンコポリマーを含む熱可塑性エラストマー組成物に関し、この組成物は、A) DSCにより10°C以下と測定される $T_g$ 、B) 80°Cより高い溶融温度( $T_m$ )、C) 300%以上、好ましくは500%を越える破断点伸び、D) 1,500 psi (10,300 kPa) 以上、好ましくは2,000 psi (13,800 kPa) より大きい引張強さ、及びE) 50%以上の弾性回復率を有する。より特定すると、この分枝鎖オレフィンコポリマーは、オレフィンに由来し、または、任意の一つ以上の共重合可能なモノマーと組み合わせたオレフィンに由来し、 $T_m$ が80°Cより高く、数平均分子量( $M_n$ )が1,500より大きく45,000未満となる結晶可能な側鎖を含むものである。本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、以下の方法により製造される。この方法は、A) オレフィンを、任意の一つ以上の共重合可能なモノマーとともに、40%以上の鎖末端基不飽和を有する結晶可能な又はガラス状コポリマーを形成するのに十分な条件下で重合反応において共重合し、B) A) の生成物をエチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーと共重合して前記分枝鎖オレフィンコポリマーを製造すること

を含む。この熱可塑性エラストマー組成物は、従来の重要なSBCコポリマーに匹敵するか、又はこれよりも優れたエラストマー特性を示し、したがって、この重要な種類の市販製品の原料供給、及び産業上の製造の代替手段を提供する。

#### 図面の詳細な説明

第1図は、本発明の分枝鎖オレフィンコポリマー及び市販で入手可能なスチレンブロックコポリマー熱可塑性エラストマーとの測定された物理的特性の比較を例示する。

#### 発明の詳細な説明

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、分枝鎖コポリマーを含んでなり、ここにおいて、コポリマー骨格及びポリマー性側鎖は、活性化された遷移金属有機触媒化合物とともに、配位又は挿入条件下で重合されたモノオレフィンに由来する。側鎖は、当技術分野に理解される意味に従う硬い相のドメインに適する結晶度、半結晶度、又はガラス状特性を示すように共重合され、そしてポリマー性骨格に結合されるが、この骨格は、熱可塑性エラストマー組成物の相補的な軟らかい相のドメイン特性に適するように、側鎖よりも結晶度又はガラス状が低度であり、好ましくは、実質的に非晶質である。

結晶可能な側鎖は、挿入重合条件下で結晶性又はガラス状重合性セグメントを形成する可能性のある化学的単位からなる。この定義にあてはまる周知のモノマーは、エチレン、プロピレン、3-メチルー1-ペンテン、及び、エチレンコポリマーと $\alpha$ -オレフィン、環状オレフィン、又はスチレン性コモノマーとのコポリマーを含む、これらのコポリマーである。エチレン又はプロピレンコポリマー側鎖は、好ましくは、 $T_m$ が80°C未満に減少しないように、結晶度を減少させないようなコモノマーの量とする。適するコモノマーは、 $C_3$ 乃至 $C_{20}$   $\alpha$ -オレフィン又は、ゲミナルに二置換されたモノマー、 $C_5$ 乃至 $C_{25}$ 環状オレフィン、スチレン性オレフィン及び低い炭素数( $C_3$ 乃至 $C_8$ )アルキル置換された環状及びスチレン性オレフィンの同族物を含む。したがって、典型的には、側鎖は、85乃至100モル%のエチレン及び0乃至15モル%のコモノマー、好ましくは、90乃至99モル%のエチレン及び1乃至10モル%のコモノマー、最も好ましくは、94乃至98モル%のエチレン及び2乃至6モル%のコモノマーを含

有し得る。代わりに、側鎖は、90乃至100モル%のプロピレン及び0乃至10モル%のコモノマー、好ましくは92乃至99モル%のプロピレン及び1乃至8モル%のコモノマー、最も好ましくは、95乃至98モル%のプロピレン及び2乃至5モル%のコモノマーを含有する。特に、側鎖の $M_n$ が約3,000より高くなるときは、脆化を最小限にするため、少量のコモノマー、例えば、約0.2乃至4.0モル%のコモノマーを導入することが好ましい。コモノマーの選択は、結晶度妨害能力 (crystallinity disrupting capability) 以外の特性に基づくことが可能であり、改良されたポリエチレンフィルム引裂きのためには、例えば、1-オクテンのような、より長鎖のオレフィンコモノマーが、1-ブテンのようなより短鎖のオレフィンよりも好ましい。改良されたポリエチレンフィルム弾性又は遮断性のために、ノルボルネン又はアルキル置換されたノルボルネンのような環状コモノマーが、 $\alpha$ -オレフィンよりも好ましい場合がある。

側鎖分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は狭くても広くてもよく、例えば、1.1乃至3.0、典型的には2乃至8を有することができる。付加的に、側鎖は、例えば、米国特許第5,382,630号 (米国特許審査の目的のために本明細書に援用する) に記載されている垂直な組成分布 (orthogonal compositional distributions) ( $CDBI > 50\%$ ) を含む異なるコモノマー組成を有することができる。任意に、異なる分子量及び/又は組成を有する側鎖の混合物も使用することができる。

側鎖の $M_n$ は、1,500以上乃至45,000以下の範囲内である。好ましくは、側鎖の $M_n$ は1,500乃至30,000であり、及びより好ましくは、 $M_n$ は1,500乃至25,000である。組み込まれた側鎖の間及び外側のポリマー性骨格セグメントの総重量に対する側鎖の総重量の重量比が、60%未満、好ましくは40乃至50%となるように、側鎖の数は側鎖の $M_n$ に関連づけられる。ここにおいて、分子量は、ゲル透過クロマトグラフィー (GPC) 及び示差屈折率 (DRI) 測定により決定される。この種類内の好ましい分枝鎖オレフィンコポリマーは、示差走査熱量計 (5°C/分以上で走査しながら、80°C以上の温度で測定された熱の流れを統合することにより測定される) により測定される、90 cal/g 以下の融合エンタルピー ( $\Delta H_f$ ) を有する。



骨格構造の側鎖の中断も合わせて考える場合、骨格、又は骨格ポリマー性セグ

メントは、側鎖よりも低い $T_m$ （又は、 $T_m$ が存在しない場合 $T_g$ ）を有するべきである。したがって、測定可能な結晶度を有しないか、又は $-10^{\circ}\text{C}$ より低い $T_g$ を有する化学的単位のセグメントを含むことが好ましい。考慮される骨格セグメントは、典型的には、 $80^{\circ}\text{C}$ 以下の $T_m$ 及び $-10^{\circ}\text{C}$ 以下の $T_g$ を有する。エラストマー性骨格は、典型的には、エチレン及び一つ以上の $\text{C}_3$ 乃至 $\text{C}_{12}\alpha$ -オレフィン又はジオレフィン、特に、プロピレン及び1-ブテンからなることが、特に適する。他の共重合可能なモノマーは、イソブチレンのようなゲミナルに二置換されたオレフィン、シクロペンテン、ノルボルネン、及びアルキル置換されたノルボルネンのような環状オレフィン、及びスチレン及びアルキル置換されたスチレンのようなスチレン性モノマーを含む。低結晶度の骨格は適しており、例えば、8モル%より多くのコモノマーであるような、（前述のように）高コモノマー含量のエチレンコポリマーである。

上述のように、骨格が、典型的には、約50,000以上の名目上の重量平均分子量（ $M_w$ ）を有するように、骨格の量は、典型的には、骨格と側鎖を合わせた総ポリマー量の少なくとも40重量%を含む。名目上という語は、骨格の $M_w$ の直接測定は、たいていは不可能であるが、コポリマー生成物の特徴付けは、モノオレフィンやその誘導体、及び側鎖分枝鎖の挿入部分を含むポリマー性骨格の近似したおよその分子量に関連づけられる $M_w$ の測定を示すことを示唆するために使用する。

上記の側鎖及び骨格を含む分枝鎖オレフィンコポリマーは、典型的には、実施例に定義したように、GPC/DRIにより測定して50,000以上の $M_w$ を有する。 $M_w$ は、典型的には、300,000を越え、好ましくは200,000乃至500,000以上であり得る。

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、以下の方法で製造することができる。即ち、この方法は、A) エチレン又はプロピレンを、任意に一つ以上の共重合可能なモノマーと、40%より高い鎖末端基の不飽和、 $T_m \geq 80^{\circ}\text{C}$ 及び $T_g \leq 10^{\circ}\text{C}$ を有するコポリマーを製造するのに十分な条件下で重合反応において共重

合し、B) A) の生成物をエチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーと共重合し、前記分枝鎖オレフィンコポリマーを製造することを含む。工程A) におい

て製造されたエチレンをベースにしたマクロマーについて、 $T_g$  は、好ましくは、 $-5^{\circ}\text{C}$  未満、より好ましくは、 $-10^{\circ}\text{C}$  未満である。

工程A) は、エチレン及び任意に一つ以上の共重合可能なモノマーを、アルミニウムの遷移金属に対するモル比が約 220 : 1 未満である、アルキルアルモキサン共触媒によって活性化された遷移金属オレフィン重合触媒との接触を溶液法で実施することが有用であり得る。形成された末端が不飽和のコポリマーの母集団は、飽和した末端のみを有するコポリマー生成物からの分離を行うか、又は行わないで、次に、エチレン及び共重合可能なモノマーと、溶液、スラリー、又は気相のエチレン重合により、活性化された遷移金属挿入重合触媒、特に、エチレンコポリマーを前記分枝鎖オレフィンコポリマーへ挿入することのできる触媒で、別々の反応において、共重合することができる。

代わりに、工程A) は、プロピレン、及び任意に一つ以上の共重合可能なモノマーを、立体規則性のあるポリプロピレンを製造することが出来、いずれかの適する共触媒により活性化された、ステレオリジッド (sterorigid) な遷移金属オレフィン重合触媒と接触させ、末端不飽和ポリマー鎖の大部分が活性化されるのに十分な高い温度、例えば、約  $85^{\circ}\text{C}$  より高い温度、好ましくは約  $90^{\circ}\text{C}$  より高い温度に反応温度が維持されている、溶液法において実施することができる。このように、飽和末端のみを有するコポリマー生成物から分離されるか、又は分離されずに、形成された末端不飽和コポリマーの母集団は、次にエチレン及び共重合可能なモノマー、又は低結晶度のポリマーを製造するのに適する、他に選択されたモノマーと、溶液、スラリー、又は気相のエチレン重合により、活性化された遷移金属挿入重合触媒、特に、プロピレンコポリマーを、低結晶度の骨格を有する前記分枝鎖オレフィンコポリマーへ挿入することのできる触媒で、別の反応において、共重合することができる。

側鎖エチレンコポリマーを形成するのに十分な条件は、記載された側鎖オレフィンに由来する単位の構成を確実にするために適するエチレン及びモノマーの

反応比、及び不飽和鎖末端の形成を導く触媒及び方法条件を使用することを含む。1997年2月7日に出願された係属中の米国仮特許出願第60/037323号の教示は、適する触媒の選択及び高収量のビニル不飽和を有するマクロマー性

共重合鎖の製造を使用することに関する。工程A)の不飽和を含むマクロマーの製造において使用されるメタロセン触媒は、本質的に、エチレンを挿入重合することのできる触媒であればいずれでもよいが、高コモノマー組込み能力(下記を参照)又は低コモノマー組込み能力を有するものでもよい。低組込み能力の触媒は、典型的には、金属の配位部位でより混雑しているものであり、したがって、架橋されていない及び置換基を有する架橋されていないメタロセン触媒が特に適する。また、米国特許第5,498,809号及び国際公開第WO94/19436及びWO94/13715号の教示を参照のこと。これらは、ビニリデン末端エチレン1-ブテンコポリマーを高収量で製造する手段を記載している。また、係属中の米国特許出願第08/651,030号(1996年5月21日出願)の教示は、高濃度のビニリデン鎖末端不飽和を有するエチレンイソブチレンコポリマーの製造に関しており、参照のこと。上記及び下記の記載を通じて、不飽和に関して、「鎖末端」又は「末端」という語は、鎖の末端に正確に位置していようがいまいが、挿入重合に適するオレフィン不飽和を意味する。米国特許第5,324,801号及び5,621,054号は、235℃より高い結晶熔融温度を有するエチレン環状オレフィンコポリマーを、これらの記載の適する触媒で製造されたマクロマーと代えると、本発明の熱可塑性エラストマーの硬い相成分として機能するのに効果的な、ガラス状特性を有することが記載されており、参照のこと。この段落の全ての文献を、米国特許審査の目的のために本明細書に援用する。

特に好ましい態様では、後の共重合反応で分枝として適するポリマー性ビニルを含む、エチレンを含むマクロマー生成物は、アルキルアルモキサン活性化剤、例えば、メチルアルモキサン(MAO)中のアルミニウムの遷移金属に対する好ましいモル比で溶液重合条件下で製造することができる。好ましくは、その値は

20以上175以下、より好ましくは20以上140以下、及び、最も好ましくは20以上100以下である。反応の温度、圧力、及び時間は、選択された方法によるが、一般には溶液法の通常の範囲内である。したがって、温度は20℃乃至200℃、好ましくは30℃乃至150℃、及びより好ましくは50℃乃至140℃の範囲をとることができる。反応圧力は、一般に、大気圧乃至345 MPa、好ましくは182 MPaまでの範囲で変化することができる。典型的な

溶液反応では、圧力が大気圧乃至3.45 MPaであるとき、温度は、典型的には、雰囲気温度乃至190℃の範囲をとる。反応は、バッチ式で行うことができる。スラリー型の反応に適する条件は、反応温度が、ポリマーの熔融温度未満に制限されることを除いては溶液条件と同様である。もう一つの、代替的な、反応の構成では、臨界超過の流動媒体は、250℃までの温度、及び345 MPaまでの圧力で使用することができる。高温及び高圧条件下では、例えば、約1,500のM<sub>n</sub>の、より低い分子量の範囲のマクロマー生成物が典型的に生成される。

他の代替的な態様においては、後の共重合反応のための分枝として適するポリマー性ビニルを含む、プロピレンを含むマクロマー生成物は、アイソタクチック又はシンジオタクチックポリプロピレンのいずれかを製造するのに適するメタロセン触媒を用いて溶液重合条件下で製造することができる。高濃度の末端ビニル不飽和を有するプロピレンマクロマーに好ましい反応方法は、係属中の米国特許出願第60/067,783号（1997年12月10日出願、代理人事件番号第97B075）に記載されている。典型的に使用される触媒は、ステレオリジッド、キラル又は非対称に架橋されたメタロセンである。例えば、米国特許第4,892,851号、第5,017,714号、第5,132,281号、第5,155,080号、第5,296,434号、第5,278,264号、第5,318,935号、国際公開第WO-A-(PCT/US92/10066)号、第WO-A-93/19103号、欧州特許第A2-0577581号、第A1-0578838号、及び学術文献“The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts”、Spaleck, W. ら

、Organometallics、1994、13、954乃至963頁、及び“ansa-Zirconocene Polymerization Catalysts with Annelated Ring Ligands-Effects on Catalytic Activity and Polymer Chain Lengths”、Brinzinger, H. ら、Organometallics、1994、13、964乃至970頁、及び、これらに引用された刊行物を参照のこと。

アイソタクチックポリプロピレンでは、好ましくは、ステレオリジッドな遷移金属触媒化合物は、架橋されたビス（インデニル）ジルコノセン又はハフノセンからなる群から選択される。好ましい態様においては、遷移金属触媒化合物は、

ジメチルシリル架橋されたビス（インデニル）ジルコノセン又はハフノセンである。より好ましくは、遷移金属触媒化合物は、ジメチルシリル（2-メチル-4-フェニルインデニル）ジルコニウム又はハフニウムジクロライド又はジメチルである。他の好ましい態様では、遷移金属触媒は、ジメチルシリルビス（インデニル）ハフニウムジメチル又はジクロライドのような、ジメチルシリル架橋されたビス（インデニル）ハフノセンである。高い割合のビニル末端結合を有する、プロピレンをベースにしたマクロマーを製造する方法は、

- a) 溶液中で、プロピレン、任意に少量の共重合可能なモノマーを、ステレオリジッドで、活性化された遷移金属触媒化合物を含有する触媒組成物と、90℃至約120℃の温度で接触させ、そして、
- b) 約2,000乃至約50,000ダルトンの数平均分子量を有するアイソタクチック又はシンジオタクチックポリプロピレン鎖を回収することを含む。

好ましくは、溶液は、炭化水素溶剤を含む。より好ましくは、炭化水素溶剤は、芳香性である。又、プロピレンモノマーは、好ましくは95℃乃至115℃の温度で接触される。より好ましくは、100℃乃至110℃の温度を使用する。最も好ましくは、プロピレンモノマーは、105℃乃至110℃の温度で接触される。反応圧力は、一般に、雰囲気温度乃至345 MPa、好ましくは182 MPaまでの範囲で変化することができる。反応は、バッチ式又は連続的に行うことができる。適するスラリー型反応の条件も又適し、これは、溶液条件と同様で

あるが、重合は、典型的には適する圧力下で液体プロピレン中で行う。全ての文献を、米国特許審査の目的のために本明細書に援用する。

付加的に、本発明の分枝鎖オレフィンコポリマー熱可塑性エラストマー組成物は、40%より高い鎖末端基不飽和を有するエチレン又はプロピレンコポリマーを製造することができる、少なくとも一つの第一の遷移金属オレフィン重合触媒、及びエチレン又はプロピレンホモポリマー又はコポリマー側鎖を前記分枝鎖オレフィンコポリマーへ組込むことのできる、少なくとも一つの第二の遷移金属オレフィン重合触媒を含む、混合された触媒系の存在下で、同時に選択されたオレフィンから直接製造することができる。この、その場 (in situ) 法は、結晶性、半

結晶性又はガラス状特性を有する不飽和マクロマーの製造、及び、マクロマーと低結晶度の骨格を構成するコモノマーとの共重合による、分枝鎖コポリマーを製造の両方を可能にするいずれの方法でも実施することができる。これらの方法に有用であることが周知の温度及び圧力条件下で気相、スラリー、及び溶液法を、使用することができる。

活性化された時に、高い鎖末端不飽和を達成することのできる、適する第一の触媒化合物は、高ビニル又はビニリデン含有マクロマーの製造に関して上述したものを特に含む。好ましくは、上記のように、エチレンホモ重合に活性があるが、より高い炭素数のモノマーを組み込まないか、又はモノマーを組み込むときに  $M_n$  の減少を伴うような触媒は、 $M_n$  が側鎖の最小限より高く保たれるか又は最小限に維持されることが可能である限り、本発明の熱可塑性コポリマー組成物を製造するための同時又はその場での方法における結晶度又はガラス状側鎖の製造に特に適する。

第二の触媒化合物に適するのは、使用する温度及び圧力条件下でポリマー性骨格の  $M_n$  をあまり減少させずに良好なコモノマーを組込むことが可能なものである。1997年2月7日に出願された、係属中の米国仮特許出願番号第60/037323号の教示は、適する触媒選択及び分枝鎖オレフィンコポリマーを製造するための使用に関し、高コモノマー及びマクロモノマーの組込みに適する触媒

化合物を記載している。この刊行物に記載されているように、分枝鎖オレフィンコポリマーをビニル又はビニリデン含有マクロマー、エチレン、及び共重合可能なモノマーから製造するために好ましい触媒化合物は、米国特許第5,198,401号、第5,270,393号、第5,324,801号、第5,444,145号、第5,475,075号、5,635,573号、国際特許出願第WO92/00333号及び第WO96/00244号の、架橋されたビスシクロペンタジエニル及びモノシクロペンタジエニル第IV族金属化合物を含む。又、1995年10月20日に出願された、係属中の米国特許出願第08/545,973号の架橋されていないモノシクロペンタジエニル第IV族金属化合物、及び米国特許第5,318,935号及び1997年2月24日に出願された係属中の米国特許出願第08/803,687号のビスアミド及びビスアリールアミド遷移金属触媒、及び国際公

開第96/23010号の $\alpha$ -ジイミンニッケル触媒複合体も参照のこと。これらの教示にしたがうと、遷移金属触媒化合物は、典型的には、上記のように、例えば、アルキルアルモキサンのような活性化された共触媒化合物及び安定な非配位アニオンを提供することのできるイオン化化合物とともに使用することができる。この段落の各刊行物の教示を、米国特許審査の目的のために本明細書に援用する。

#### 産業での適用性

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、他の熱可塑性エラストマー組成物が使用されている、種々の適用において使用することができる。このような使用には、例えば、スチレンイソプレンスチレン及びスチレンブタジエンスチレンコポリマーのようなスチレンブロックコポリマー、及びその水素添加された同族体として周知のものを含むが、これに制限されるわけではない。これらは、接着組成物及び成形部品中でのバックボーンポリマーのような種々の使用を含む。これらの適用は、増大した温度範囲での使用、典型的にはSBCコポリマー組成物の80乃至90℃の制限を越えての使用が可能となる利点がある。本発明の組成物は、ポリオレフィンブレンドの親和化剤化合物としても適している。さらに、内在

的な引張強さ、弾性、及びメルト加工の容易さのために、押出しフィルム、コーティング及び梱包組成物に、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を加えるとよく、任意に従来の添加剤及び補助剤で修飾して製造することができる。さらに、容易に入手可能なオレフィンを挿入重合に使用する好ましい製造方法の観点から、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、（自立した熱可塑性エラストマーの形態を達成するために加硫が必要な場合、低温でのアニオン性重合又は多段階熔融加工条件のいずれかと比較して）低エネルギーの投入条件下で、低コストの石油化学原料で製造することができる。

#### 実施例

本発明を説明するために、以下に実施例を述べる。これは、本発明を制限することを意図するものではなく、単に説明の目的のためのものである。

概説：全ての重合は、温度制御のための水ジャケットの備え付けられた11のジッパークレーブ（Zipperclave）反応器中で行われた。液体は、目盛り付き覗きガラスを使用して反応器中で測定された。高度に純粋な（>99.5%）ヘキサン、トルエン、及びブテン原料を、まず窒素中高温で活性化された塩基性アルミナを通過させ、続いて、窒素中高温で活性化された13倍の分子ふるいを通過させて精製した。重合等級のエチレンを、窒素ジャケットされたラインに直接供給し、更なる精製をしないで使用した。ステンレス鋼シリンダーに入っている、透明な、トルエン中10%メチルアルモキサ（MAO）をアルビマール・インク（Albemarle Inc.）から入手し、11のガラス容器に分取し、雰囲気温度で実験室のグローブボックスに貯蔵した。系全圧を報告された高さに維持するために、必要に応じてエチレンを添加した（半バッチ式操作）。エチレンの流速は、マシーソン（Matheson）質量流量計（様式番号8272-0424）を使用して監視した。反応を確実にするために、媒体を良く混合し、750rpmで回転するフラットパネル攪拌器を使用した。

反応器の調整：反応器は、まず、トルエン中で150℃まで加熱することによりすべてのポリマー残さを溶解して清浄し、続いて冷却し、排出した。次に、ジャケット水を使用して反応器を110℃へ加熱し、反応器を流れる窒素で30分



までの間パージした。反応の前に、反応器をさらにベントサイクル当たり10窒素の加圧（100 p s i まで）及びベントサイクル当たり2エチレンの加圧（300 p s i まで）を使用してパージした。サイクリングは3つの目的：(1)些細な不純物をパージするために、圧力ゲージのような全てのデットエンドまでを完全に貫通し、(2)系の窒素をエチレンで置換し、及び(3)反応器に圧力試験を行うために行った。

触媒の調製：全ての触媒の調製は、1.5 p p m未満の水含量の不活性雰囲気下で行われた。しばしばミリグラム未満である、少量の触媒を正確に測定するために、新規に調製した触媒のストック溶液／希釈法を触媒の調製に使用した。メタロセンの溶解性を最大にするために、トルエンを溶媒として使用した。ステンレス鋼トランスファーチューブをMAOで洗浄して不純物を除去し、排出し、及び活性化剤及び触媒をピペットにより添加したが、MAOを第一に添加した。

マクロマーの合成：第一に、雰囲気空気をパージするために、連続した窒素流れの下で触媒のトランスファーチューブを反応器の出口に取り付けた。次に、上記の概略のように反応器をパージして、圧力試験を行った。次に、600 m l の溶媒を反応器へ入れ、所望の温度へ加熱した。モノマー（用いるのであれば）を次に添加し、温度を平衡させ、基本的な系の圧力を記録した。基本的な系の圧力に所望のエチレン分圧を加えた。エチレンを系に飽和させた（エチレンの流れがゼロであることにより示される）後、触媒を、高圧溶媒を使用してパルスで注入した。反応の進行は、電気質量流量計からのエチレンの取り込みを読むことにより監視した。所望の量のマクロマーが蓄積すると、エチレンの流れを停止し、150℃へ加熱（1分までの間に）して30分維持することにより反応を停止した。反応停止段階の終わりに、反応器をLCBブロックアセンブリー反応（下述）のために望ましい温度へ冷却し、マクロマーサンプルを分析のために取り出した。

LCBブロック構造のアセンブリー：全ての長鎖分枝鎖（LBC）オレフィンモノマーアセンブリー反応は、100 p s i でエチレン及びMAO活性化された（ $C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23}$ ） $TiCl_2$ 触媒を使用してトルエン中で行わ

れた。ほとんどの合成ではモノマーとしてブテンを使用した。選択反応は、LCB含量を定量するために使用されるサンプルを製造するために、ノルボルネンモノマーを使用して行われた。所望の量のポリマー（総蓄積量）が生成されると、メタノールを注入して反応を停止させた。エチレンの取り込み／反応器圧の低下は、約10秒の注入の間に停止することが観察された。生成物を過剰量のイソプロピルアルコールへ注ぎ、蒸発させて乾燥させた。他の実施例（実施例3）では、 $Cp_2ZrCl_2$ 及び $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$ 触媒を一段階で、攪拌されたメタロセン合成で使用し、この合成においては、マクロマーは、骨格と同時に製造され、その中に組込まれた。

触媒のペアリング：その場で混合されたメタロセンの実施例では、メタロセン触媒の対が、良好な組込み触媒及び不良な組込み触媒の両方を使用するように選択された。この技術では、良好な組込み剤が、典型的には、不良な組込み剤の組込み能力の3倍、又はさらにより好ましくは、5倍の組込み能力を示す。本発明の目的において、モノマーの組込み能力は、各触媒化合物に関して、以下のよ

うに定義された標準的な反応条件を使用して組込まれたブテンの重量％で定義され、測定される。11のオートクレーブ反応器を2時間90℃で高純度の窒素でパージする。系を次に流動エチレンを使用して窒素でパージする。次に、600 mlのトルエン及び50 mlの液体ブテンを添加する。系を90℃で平衡させる。次に、溶液が飽和するまで100 psigでエチレンを添加する。触媒1 gを不活性雰囲気グローブボックス内のステンレス鋼添加チューブ内の10重量％MAO 0.5 mlへ添加する。触媒の反応性の如何により、過剰の反応発熱なしに実質的なレベルの重合を確保できるように、より多いか又はより少ない触媒／MAO溶液が要求される。触媒は、加圧された溶媒を使用して反応器中に注入される。反応器の圧力は、反応を通じて、必要に応じエチレンを添加することにより100 psigに維持される。反応は、反応器内の反応体組成物が、実質的に変化する前に停止する（20%未満の変換率で、これは反応生成物の分析により決定される）。コポリマーの組込みは、 $^1H$ NMRにより測定され、1000炭素原子当たりのエチレン基の量として報告される。

## 実施例 1

触媒の調製：上記の概略のように、ステンレス鋼触媒添加管を調整した。1 ml の 10%メチルアルモキサン (MAO) トルエン溶液を添加し、続いて、16 mg の  $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$  を含む 5 ml のトルエン溶液を添加した。密閉した管をグローブボックスから取り出し、窒素の連続した流れの下で反応器の出口へ接続した。反応器供給多岐管からの可撓性ステンレス鋼ラインを、窒素の連続した流れの下で添加管の他方の末端へ接続した。

マクロマーの合成：反応器を窒素でパージすると同時に 2 つのエチレン充填／パージサイクルを使用して圧力試験をした (300 psig まで)。次に、反応器圧を 40 psig まで上昇させ、セットアップ操作の間、反応器を正圧に維持した。ジャケット水温度を 90°C に設定し、600 ml のトルエン及び 10 ml のブテンを反応器へ添加した。攪拌器を 750 rpm に設定した。気相のエチレンが液体に吸収されるので、追加のエチレンを添加して反応ゲージ圧を正圧に維持した。反応器温度制御器を 90°C に設定し、系を定常状態へ到達させた。エチ

レン圧力調節器を次に 100 psig に設定し、エチレンの取り込みがゼロとなることより測定して定常状態に到達するまでエチレンを系に添加した。反応器を分離し、及び、300 psig に加圧されたトルエンのパルスを使用して添加管から反応器へ触媒溶液を押し進めた。反応によりエチレンが消費されるので、一定の反応器圧を維持するために、100 psig のエチレン供給多岐管を反応器へ直接開いた。

反応開始 15 分後、反応溶液を 150°C で 30 分間迅速に加熱し、次に 90°C へ冷却した。予備重合されたマクロマーのサンプルを反応器から取り除いた。

LCB ブロックコポリマーの合成：ステンレス鋼触媒添加管を上記の概略のように調整した。0.5 ml の 10%メチルアルモキサン (MAO) トルエン溶液を管に添加し、続いて、1 ml 当たり 0.5 mg の  $(C_5Me_4SiMe_2NC_{12}H_{23})TiCl_2$  を含むトルエン溶液を 1 ml 添加した。密閉された管をグローブボックスから取り出し、窒素の連続する流れの下で反応器の出口へ接続した。窒素の連続する流れの下で、反応器供給多岐管からの可撓性ステンレス鋼ラインを

添加管の他方の末端へ接続した。

反応器温度調節器を90℃へ設定した。次に、70mlのブテンを、マクロマーを含む反応器へ添加し、系を熱平衡へ到達させた。次に、100psig（全圧）でエチレンを系に添加した。エチレンを系に飽和させた後（エチレンの流れがゼロとなることにより示される）、高圧溶剤を使用して触媒をパルスで注入した。反応の進行を電気質量流量計からエチレンの取り込みを読み取ることにより測定した。反応は、15分後にエタノールを注入することにより停止した。生成物を過剰量のイソプロピルアルコールへ注ぎ、蒸発させて乾燥させた。LBCブロックコポリマーの総収量は42.6gであった。

## 実施例2

触媒の調製：ステンレス鋼触媒添加管を上記の概略にしたがって調製した。0.5mlの1.0%メチルアルモキサン（MAO）トルエン溶液を添加し、続いて8mgの $Cp_2ZrCl_2$ を含むトルエン溶液を5ml添加した。密閉された管をグローブボックスから取り出し、窒素の連続する流れの下で反応器の出口へ接続

した。窒素の連続する流れの下、反応器供給多岐管からの可撓性ステンレス鋼ラインを添加管の他方の末端に接続した。

マクロマーの合成：反応器を窒素でパージすると同時に2つのエチレン充填／パージサイクルを使用して圧力試験を行った（300psigまで）。次に、反応器圧を20psiまで上昇させ、セットアップ操作中反応器を正圧に維持した。ジャケット水温度を90℃に設定し、600mlのトルエン及び80.6重量%のノルボルネンのトルエン溶液2mlを反応器へ添加した。攪拌器を750rpmに設定した。気相エチレンが溶液へ吸収されるので、追加のエチレンを添加して反応器ゲージ圧を正圧に維持した。反応器温度調節器を90℃に設定し、系を定常状態へ到達させた。次にエチレン圧調節器を30psigに設定し、エチレンの取り込みがゼロとなることにより示される定常状態に到達するまでエチレンを系に添加した。反応器を分離し、300psigに加圧されたトルエンのパルスを使用して添加管から反応器へ触媒溶液を押し進めた。エチレンは、反応により消費されるので、一定の反応器圧を維持するために、30psigのエチレ

ン供給多岐管を反応器へ直接開いた。

反応の15分後、反応溶液を迅速に150°Cへ30分間、加熱し、次に90°Cへ冷却した。予備重合されたマクロマーのサンプルを反応器から取り出した。

LCBブロックコポリマーの合成：ステンレス鋼触媒添加管を調整した。0.5mlの10%メチルアルモキサン(MAO)トルエン溶液を添加し、続いて、1ml当たり1mgの(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NC<sub>12</sub>H<sub>23</sub>)TiCl<sub>2</sub>を含むトルエン溶液1mlを添加した。密閉された管をグローブボックスから取り出し、窒素の連続した流れの下に反応器の出口へ接続した。反応器供給多岐管からの可撓性ステンレス鋼ラインを、窒素の連続した流れの下で添加管の他方の末端に接続した。

反応器温度調節器を60°Cに設定した。次に、80.6%のノルボルネンのトルエン溶液60mlを添加し、系を熱平衡へ到達させた。次にエチレンを100 psig (全圧)で系に添加した。エチレンを系に飽和させた後(エチレンの流れがゼロとなることにより示される)、高圧溶剤を使用して触媒をパルスで注入した。反応の進行を電気質量流量計からのエチレンの取り込みを読み取ることに

より測定した。反応は、5分後にメタノールを注入することにより停止した。生成物を過剰量のイソプロピルアルコールへ注ぎ、蒸発させて乾燥させた。LCBブロックコポリマーの総収量は91.9gであった。

### 実施例3

触媒の調製：上記の概略のように、ステンレス鋼触媒添加管を調整した。1mlの10%メチルアルモキサン(MAO)トルエン溶液を添加し、続いて、0.25mgの(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>SiMe<sub>2</sub>NC<sub>12</sub>H<sub>23</sub>)TiCl<sub>2</sub>及び5mgのCp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>を含むトルエン溶液を添加した。密閉した管をグローブボックスから取り出し、窒素の連続した流れの下で反応器の出口へ接続した。反応器供給多岐管からのステンレス鋼ラインを、窒素の連続した流れの下で添加管の他方の末端へ接続した。

その場でのLCBブロックコポリマーの合成：反応器を窒素でパージすると同時に2つのエチレン充填/パージサイクルを使用して圧力試験をした(300p

s i g まで)。次に、反応器圧を 40 p s i まで上昇させ、セットアップ操作の間、反応器を正圧に維持した。ジャケット水温度を 90 °C に設定し、600 m l のトルエン及び 20 m l のブテンを反応器へ添加した。攪拌器を 750 r p m に設定した。気相のエチレンが液体に吸収されるので、追加のエチレンを添加し反応ゲージ圧を正圧に維持した。反応器温度制御器を 90 °C に設定し、系を定常状態へ到達させた。次に、エチレン圧力調節器を 100 p s i g に設定し、エチレンの取り込みがゼロとなることにより示される定常状態に到達するまでエチレンを系に添加した。反応器を分離し、300 p s i g まで加圧されたトルエンのパルスを使用して添加管から反応器へ触媒溶液を押し進めた。反応によりエチレンを消費されるので、一定の反応器圧を維持するために、100 p s i g のエチレン供給多岐管を反応器へ直接開いた。反応は、7 分後にメタノールを注入することにより停止した。生成物を過剰量のイソプロピルアルコールへ注ぎ、蒸発させて乾燥させた。L B C ブロックコポリマーの総収量は 18.5 g であった。

#### 特性

選択された物質の構造的データを表 1 に示す。初めの二つのエラストマーの実施例（実施例 1 及び 2）の場合、マクロマーを反応器から直接サンプリングし、<sup>1</sup>H-NMR 及び G P C により特徴付けられたが、実施例 3（混合されたメタロセン合成）では、マクロマー及び骨格の特性は、相当する一つのメタロセンの反応に由来する。

引張データは、方法 A S T M D-14 にしたがって、室温及び 80 °C で得られた（図 1 中、破断点伸びが % として報告されるのに対し、室温及び 80 °C での破断点引張強さは、平方インチ当たりのポンド単位で報告される）。回収率は、サンプルを 150 % 伸長させ、続いて 10 分間解放し、続いて試験サンプル上の参照記号を使用して最初の寸法への回復 % を直接計算する以外は、A S T M D-14 試験中に使用されるものと同一の試験片を使用して室温で測定した。選択されたサンプルの引張データは、統計的な分枝鎖 L C B ブロックコポリマー配合物が、スチレン性ブロックコポリマー（K r a t o n（商標））と等しいか卓越した引張強度を示し、弾性回復率は、K r a t o n と比べてわずかに控え目であ

るが、商業的な有用性の限度以内であることを示すことを示唆している（表1及び第1図を参照のこと）。破断点での引張強度は、ノルボルネンLCBブロックコポリマーで最も高い（4,011 psi）が、最良の弾性回復率（89%）は混合されたメタロセンブテンLCBブロックコポリマーで観察された。低い分子量（10K、 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ 触媒された）及び高い $M_n$ （30乃至40K、 $\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_2\text{NC}_{12}\text{H}_{23}$   $\text{TiCl}_2$ 触媒された）マクロマーは両方とも、有用な特性を有するLCBブロックコポリマーをもたらした。

エチレン／ブテンLCBブロックコポリマーは、同様の密度のEXACT（商標）4033（エクソン・ケミカル・カンパニー（Exxon Chemical Company））エチレン／ブテン（E/B）ランダムコポリマーよりも優れた弾性特性を有し、同様の密度を有するENGAGE（商標）8100（ダウ・ケミカル・カンパニー（Dow Chemical Company））エチレン／オクテン（E/O）ランダムコポリマーと同様又は優れた弾性特性を示す（表2）。エチレン／ノルボルネン（E/NB）直鎖及び対のE/BN LCBブロックを比較すると、LCBブロックコポリマーはノルボルネン含量がかなり低いために、ほとんどの領域において幾分

控え目である。もちろん、LCBブロックコポリマーの全てが、結晶可能で、低い分子量分枝成分のために、その直鎖の対のコポリマーよりも高い温度で溶解する。LCBブロックコポリマーは、その非晶質成分の融点より高い温度へ加熱しても引張強度を維持することは興味深い（80℃での引張強度を参照のこと）。観察された高温での強度は、非晶質物質が側鎖により高密度、高融解帯に繋ぎ止められている、多ブロック型の網状構造のためであろう。

生成物の特徴：分枝したオレフィンコポリマー生成物サンプルは、DRI検出器、Shodex AT-806MSカラムを有し、145℃の系温度で操作されている、ウォーターズ（Waters）150C高温系を使用してGPCにより分析された。使用された溶媒は1, 2, 4-トリクロロベンゼンであり、0.1mg/mlの濃度のポリマーサンプル溶液を注入のために調製した。総溶媒流速は1.0ml/分であり、注入量は300μlであった。GPCカラムは、一連の精密なポリスチレン（東ソー株式会社（Tosoh Corporation）東京より、1989

年に入手) を使用して較正された。品質の制御のために、直鎖PEサンプルNB S-1475に基づく広い標準較正を使用した。標準は、各々16のバイアルのカルーセルで行った。各バッチの最初のサンプルにつき2回注入した。ポリマーサンプルを溶出した後、得られるクロマトグラムは、分子量分布及びM<sub>n</sub>、M<sub>w</sub>、及びM<sub>z</sub>平均を算出するために、ウォーターズ・エクスパート・イーズ (Expert Ease) プログラムを使用して分析した。

ポリマーの分析：反応生成物の分子量、モノマー含量、及び不飽和基構造分布を表2に報告する。不飽和基濃度(1000の炭素原子当たりの総オレフィン)は、ビニル基選択性同様、アルミニウム：金属比を減少させ、他の全ての因子を等しくすることが見出された。報告されたオレフィンモノマー含量は、溶液中のエチレン含量を減少させることによってさらに増大することができる(エチレン分圧の減少又は温度上昇による)。

表2 代表的LLDPE類と分枝鎖コポリマーの特性の比較

特性	分枝鎖コポリマー E/B(#1)	分枝鎖コポリマー E/NB(#2)	分枝鎖コポリマー E/B(#3)	ENGAGE® 8100 E/O	EXACT® 4033 E/B
密度(g/ml) ASTM D-1505	0.887	>0.935	.887	0.870	0.880
モノマー (mol% <sup>1</sup> H NMR)	15.5	5.65	12.6	12.1	11.7
融点 (°C, DSC)	119.2	115.5	123.5	60	63
破断点強さ psi(kPa), ASTM D-412	2401 (16,500)	4011 (27,700)	3054 (21,000)	1030 (7,100)	1780 (12,300)
破断点伸び(%) ASTM D-412	905	386	669	950	740
収量(%) 150%伸び	76	60	87	76	50

記：E=エチレン B=ブテン NB=ノルボルネン 及びO=オクテン

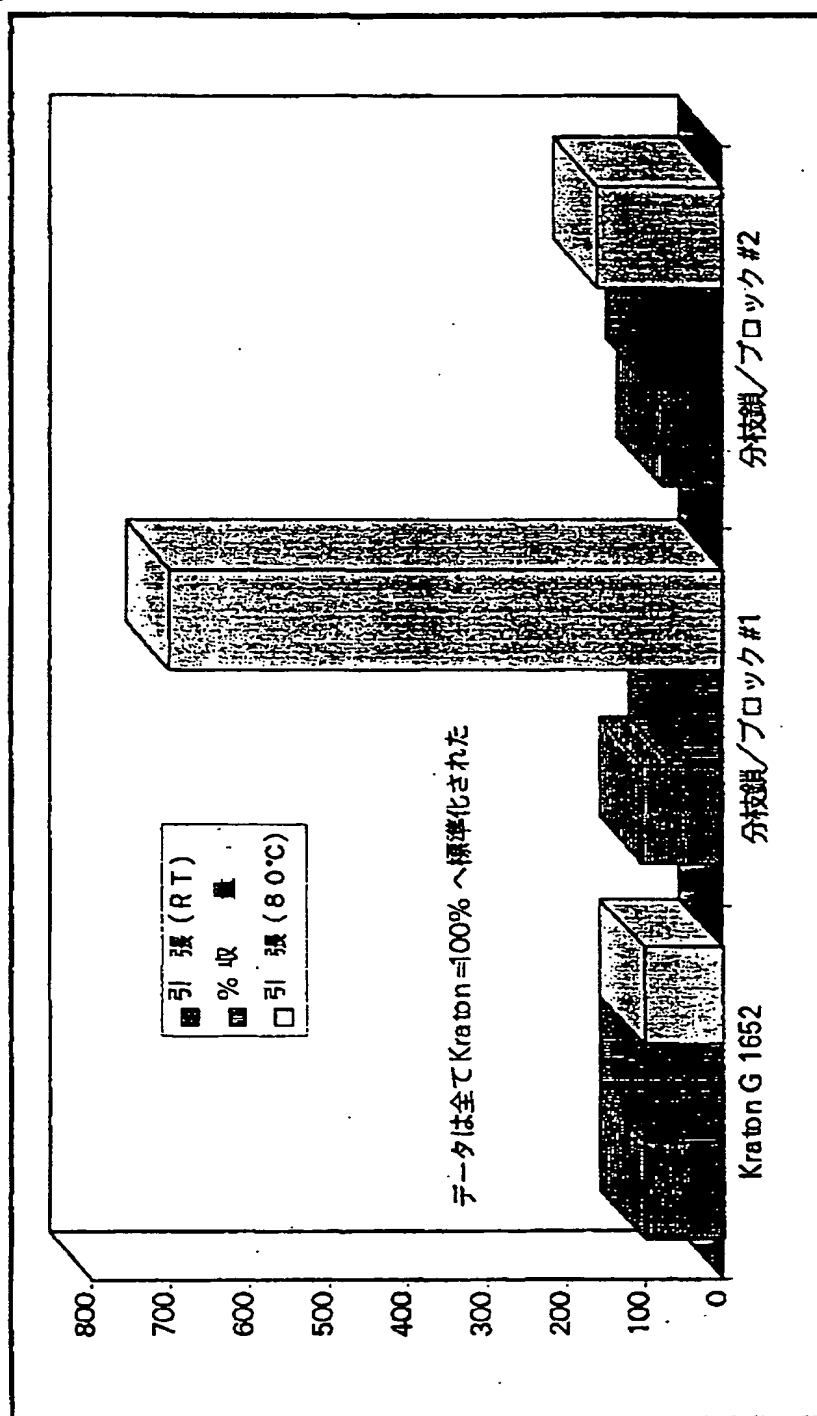
表3 市販のスチレントリブロックコポリマーと  
分枝鎖コポリマーの特性の比較 (Fig. 1)



(25)

実施例	反応器	引張強さ (psi/kPa, 25°C)	伸び (%, 25°C)	収量 (%, 25°C)	引張強さ (psi/kPa, 80°C)	伸び (%, 80°C)
1	Dual	4011/27,000	594	60	1544/10,600	386
2	Single	3054/21,100	669	87	351/2,400	505
Kraton® G 1652		4002/27,600	580	95	220/13,500	86

【図 1】



第 1 図

【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】平成11年2月15日（1999. 2. 15）

【補正内容】

請求の範囲

1. 挿入重合可能なオレフィン性不飽和モノマーに由来する分枝鎖オレフィンコポリマーを含む熱可塑性エラストマー組成物であって、コポリマーは、A) 10,000より大きく45,000未満の数平均分子量、DSCにより10℃以下と測定されるT<sub>g</sub>、及び、80℃より高いT<sub>m</sub>を有する側鎖、B) DSCにより-10℃未満と測定されるT<sub>g</sub>を有する可塑性骨格ポリマー性セグメント、C) 300%以上の破断点伸び、D) 1500psi（10,300kPa）以上の引張強さ、及びE) 50%以上の弾性回復率を有する、組成物。
2. 前記分枝鎖オレフィンコポリマーが、側鎖のT<sub>g</sub>が-10℃未満であるように、エチレン、任意に、一つ以上の共重合可能なモノマーに由来する側鎖を含む、請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
3. 前記分枝鎖オレフィンコポリマーが、側鎖のT<sub>g</sub>が10℃未満であり、T<sub>m</sub>が110℃以上であるように、プロピレン、任意に、一つ以上の共重合可能なモノマーに由来する側鎖を含む、請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
4. A) エチレン、任意に一つ以上の共重合可能なモノマーを、40%より高い鎖末端基不飽和を有するコポリマーを形成するのに十分な条件下で共重合反応において共重合し、B) A) の生成物をエチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーとを共重合して前記分枝鎖オレフィンコポリマーを製造することを含む方法により製造される、請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
5. 工程A) が、前記エチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーを、遷移金属オレフィン重合触媒と接触させる溶液法で行われる、請求項4記載の熱可塑性エラストマー組成物

【手続補正書】

【提出日】平成12年10月25日（2000. 10. 25）

## 【補正内容】

## 1. 請求の範囲を以下のように訂正する。

「1. 挿入重合可能なオレフィン性不飽和モノマーに由来する分枝鎖オレフィンコポリマーを含む熱可塑性エラストマー組成物であって、コポリマーは、A) 10,000より大きく45,000未満の数平均分子量、DSCにより10℃以下と測定される $T_g$ 、及び、80℃より高い $T_m$ を有する側鎖、B) DSCにより-10℃以下と測定される $T_g$ を有する可塑性骨格ポリマー性セグメント、C) 300%以上の破断点伸び、D) 1500psi (10,300kPa) 以上の引張強さ、及びE) 50%以上の弾性回復率を有する、組成物。」

## 2. 明細書第4頁4行及び5行の間に以下の文章を加える。

「本発明は以下の態様を含む。

1. 挿入重合可能なオレフィン性不飽和モノマーに由来する分枝鎖オレフィンコポリマーを含む熱可塑性エラストマー組成物であって、コポリマーは、A) DSCにより10℃以下と測定される $T_g$ 、B) 80℃より高い $T_m$ 、C) 300%以上の破断点伸び、D) 1500psi (10,300kPa) 以上の引張強さ、及びE) 50%以上の弾性回復率を有する、組成物。

2. 前記分枝鎖オレフィンコポリマーが、側鎖の $T_g$ が-10℃未満であり、 $T_m$ が80℃以上であり、数平均分子量が1,500を越え、45,000未満であるように、エチレン、任意に、一つ以上の共重合可能なモノマーに由来する側鎖を含む、上記1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

3. 前記分枝鎖オレフィンコポリマーが、側鎖の $T_g$ が10℃未満であり、 $T_m$ が110℃以上であり、数平均分子量が1,500を越え、45,000未満であるように、プロピレン、及び任意に、一つ以上の共重合可能なモノマーに由来する側鎖を含む、上記1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. 挿入重合可能なオレフィン性不飽和モノマーに由来する分枝鎖オレフィンコポリマーを含む熱可塑性エラストマー組成物であって、コポリマーは、A) 10,000より大きく45,000未満の数平均分子量、DSCにより10℃以下と測定される $T_g$ 、及び、80℃より高い $T_m$ を有する側鎖、B)

DSCにより $-10^{\circ}\text{C}$ 以下と測定される $T_g$ を有する可塑性骨格ポリ

マー性セグメント、C) 300%以上の破断点伸び、D) 1500 psi (10,300 kPa) 以上の引張強さ、及びE) 50%以上の弾性回復率を有する、組成物。

5. A) エチレン、任意に一つ以上の共重合可能なモノマーを、40%より高い鎖末端基不飽和を有するコポリマーを形成するのに十分な条件下で共重合反応において共重合し、B) A) の生成物をエチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーとを共重合して前記分枝鎖オレフィンコポリマーを製造することを含む方法により製造される、上記1乃至4記載の熱可塑性エラストマー性組成物。
6. 工程A) が、前記エチレン及び一つ以上の共重合可能なモノマーを、アルミニウムの遷移金属に対するモル比が220:1未満である、アルモキサン共触媒で活性化された遷移金属オレフィン重合触媒と接触させる溶液法で行われる、上記5記載の熱可塑性エラストマー性組成物。
7. 工程B) が、溶液、スラリー、又は気相エチレン重合により、分離反応において、活性化された遷移金属挿入重合触媒と行われる、上記6記載の熱可塑性エラストマー組成物。
8. 工程A) 及び工程B) が、40%より高い鎖末端基不飽和を有するエチレンコポリマーを製造可能な少なくとも一つの遷移金属オレフィン重合触媒及びエチレンコポリマーを前記分枝鎖オレフィンコポリマーへ組込みことが可能な少なくとも一つの遷移金属オレフィン重合触媒を含む、混合された触媒系の存在下で同時に行われる、上記5乃至7記載の熱可塑性エラストマー組成物。」

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 98/02735

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08F297/08 C08L51/06 C08F290/04		
According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols): IPC 6 C08F C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 07930 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 14 April 1994 * see page 6, line 18 - page 11, line 20 * see abstract; claims 1-17	1-7
X	EP 0 727 446 A (IDEMITSU KOSAN CO) 21 August 1996 * see page 4, line 36 -50 * see page 5, line 51-56	1-7
P,X	EP 0 791 626 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 27 August 1997 * see page 16, line 15 - 40 * see page 17, line 35-59	1,3-7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Δ" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 6 May 1998		Date of mailing of the international search report 25/05/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hammond, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 98/02735

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94 25523 A (DOW CHEMICAL CO) 10 November 1994 * see page 4, line 4 - page 5, line 13 * see page 12, line 1-20; tables 2,3 ---	1-7
Y	WO 94 21700 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 29 September 1994 cited in the application see page 19, line 33-35; tables 1-10 ---	1-7
Y	EP 0 572 034 A (IDEMITSU KOSAN CO) 1 December 1993 see page 12, line 41-55 ---	1-7
Y	EP 0 563 632 A (HIMONT INC) 6 October 1993 * see page 4, line 45-50 * see page 5, line 23 - page 11, line 40 ---	1-7
A	US 5 272 236 A (LAI SHIH-YAW ET AL) 21 December 1993 see table 7 -----	1-7

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 98/02735

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9407930 A	14-04-94	AU 4928993 A	26-04-94
		CA 2145635 A	14-04-94
		EP 0662980 A	19-07-95
		JP 8502303 T	12-03-96
EP 0727446 A	21-08-96	WO 9511931 A	04-05-95
EP 0791626 A	27-08-97	CA 2204989 A	20-03-97
		WO 9710295 A	20-03-97
WO 9425523 A	10-11-94	AU 676047 B	27-02-97
		AU 6638894 A	21-11-94
		BR 9406668 A	23-01-96
		CN 1121730 A	01-05-96
		CZ 9502830 A	15-05-96
		EP 0696300 A	14-02-96
		FI 955148 A	27-10-95
		HU 72909 A	28-06-96
		JP 8509767 T	15-10-96
		NO 954327 A	22-12-95
		PL 311306 A	05-02-96
		SI 9420032 A	30-04-96
		US 5677383 A	14-10-97
		ZA 9402902 A	26-10-95
WO 9421700 A	29-09-94	US 5391629 A	21-02-95
		CA 2158868 A	29-09-94
		EP 0738290 A	23-10-96
		JP 9500150 T	07-01-97
EP 0572034 A	01-12-93	JP 5331324 A	14-12-93
		JP 5331237 A	14-12-93
EP 0563632 A	06-10-93	US 5310794 A	10-05-94
		AU 3560993 A	07-10-93
		BR 9301363 A	05-10-93
		CA 2091533 A	01-10-93
		CN 1076938 A	06-10-93
		FI 931450 A	01-10-93
		JP 6009849 A	18-01-94



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

information on patent family members

Int. Jonal Application No  
PCT/US 98/02735

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0563632 A		HX 9301647 A	01-09-93
US 5272236 A	21-12-93	CA 2120766 A	29-04-93
		DE 9219090 U	25-09-97
		DE 69220077 D	03-07-97
		DE 69220077 T	20-11-97
		EP 0608369 A	03-08-94
		EP 0783006 A	09-07-97
		ES 2103976 T	01-10-97
		FI 941727 A	31-05-94
		JP 7500622 T	19-01-95
		US 5380810 A	10-01-95
		US 5427807 A	27-06-95
		US 5562958 A	08-10-96
		US 5395471 A	07-03-95
		WO 9308221 A	29-04-93
		US 5582923 A	10-12-96
		US 5525695 A	11-06-96
		US 5674342 A	07-10-97
		US 5685128 A	11-11-97
		US 5591390 A	07-01-97
		US 5595705 A	21-01-97
		US 5677383 A	14-10-97
		US 5665800 A	09-09-97
		US 5278272 A	11-01-94

---

フロントページの続き

- (31) 優先権主張番号 60/067, 782  
(32) 優先日 平成9年12月10日(1997. 12. 10)  
(33) 優先権主張国 米国(US)  
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), BR, CA, CN, JP, KR, MX, SG  
(72) 発明者 ウエング、ウエイキング  
アメリカ合衆国、テキサス州 77059、ヒューストン、シャドー・フォールズ・コート 13707  
(72) 発明者 デクメジアン、アーメン・エイチ  
アメリカ合衆国、テキサス州 77345、キングウッド、エバーグリーン・クリフ・トレイル 2806  
(72) 発明者 ピーコック、アンドリュー・ジェイ  
アメリカ合衆国、テキサス州 77062、ヒューストン、アイランド・メドウ・コート 810

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED TEXT OR DRAWING~~
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**